

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

**特開2005-319391****(P2005-319391A)**(43) 公開日 **平成17年11月17日(2005.11.17)**

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F 1	テーマコード (参考)
<b>B 0 1 J 20/02</b>	B 0 1 J 20/02	3 E 0 6 7
<b>A 2 3 L 3/3436</b>	A 2 3 L 3/3436	4 B 0 2 1
<b>B 6 5 D 81/26</b>	B 6 5 D 81/26	4 G 0 6 6

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2004-139201 (P2004-139201)	(71) 出願人	000000918
(22) 出願日	平成16年5月7日 (2004.5.7)		花王株式会社
			東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目 1 4 番 1
			〇号
		(74) 代理人	100076532
			弁理士 羽鳥 修
		(74) 代理人	100101292
			弁理士 松嶋 善之
		(72) 発明者	熊本 吉晃
			栃木県芳賀郡市貝町赤羽 2 6 〇 6 花王株
			式会社研究所内
		(72) 発明者	石川 雅隆
			栃木県芳賀郡市貝町赤羽 2 6 〇 6 花王株
			式会社研究所内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 脱酸素シート

(57) 【要約】

【課題】 製造途中における被酸化性金属の酸化反応が抑えられ、強度、加工性、生産性、保存安定性にも優れ、さらに幅広い水分活性の物品にも適用することができる脱酸素シートを提供すること。

【解決手段】 本発明の脱酸素シートは、被酸化性金属、保水剤、及び繊維状物を含み、厚みが 0.08～1.2mm 且つ裂断長が 100～4000m である成形シートに、電解質の電解液を含ませたものである。本発明の脱酸素シートは、電解質を 0.1～10 重量% 含むことが好ましい。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

被酸化性金属、保水剤、及び繊維状物を含むとともに、厚みが 0.08～1.2mm 且つ裂断長が 100～4000m である成形シートに、電解質の電解液を含ませた脱酸素シート。

## 【請求項 2】

前記電解質を 0.1～10 重量% 含み且つ含水率が 10～50 重量% である請求項 1 記載の脱酸素シート。

## 【請求項 3】

被酸化性金属、保水剤、及び繊維状物を含むとともに、厚みが 0.08～1.2mm 且つ裂断長が 100～4000m である成形シートに、電解質の電解液を含ませた後、乾燥させた脱酸素シート。 10

## 【請求項 4】

前記電解質を 0.1～10 重量% 含み且つ含水率が 10 重量% 以下である請求項 3 記載の脱酸素シート。

## 【請求項 5】

前記繊維状物の C S F が 600ml 以下である請求項 1～4 の何れかに記載の脱酸素シート。

## 【請求項 6】

前記成形シートが二以上積層されている請求項 1～5 の何れかに記載の脱酸素シート。 20

## 【請求項 7】

酸素透過性を有する被覆層で被覆されている請求項 1～6 の何れかに記載の脱酸素シート。

## 【請求項 8】

請求項 1～7 の何れかに記載の脱酸素シートを備えた容器。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、空気中の酸素と被酸化性金属との酸化反応を利用した脱酸素シート及びそれを備えた容器に関する。 30

## 【背景技術】

## 【0002】

空気中の酸素と被酸化性金属粉体との酸化反応を利用した脱酸素シートに関する従来技術としては、例えば、下記特許文献 1 に記載の技術が知られている。

## 【0003】

この技術は、繊維状物質、鉄粉、水及び電解質からなる混合物を抄紙によりシート状に成形し、そのガーレ式透気度を 50000 秒/100ml 以下としたものである。

## 【0004】

ところで、この技術で製造された脱酸素シートは、繊維状物質、鉄粉、水及び電解質からなる混合物を抄紙してシート状に成形しているため、混合中及び或いは成形中から被酸化性金属の酸化反応が起こり、得られる脱酸素シートの性能が低下するほか、製造機械に錆を生じ易くなる問題があった。 40

## 【0005】

その一方で、下記特許文献 2 に記載の技術のように、脱酸素剤組成物を分散させた熱可塑性樹脂のフィルムを延伸して多数の孔を設け、該孔を通して脱酸素反応を発生させて脱酸素機能を賦与したものが提案されている。しかしながら、技術の脱酸素剤は、当該脱酸素剤とともに内封される内容物の水分を利用して酸化反応が進むように設けられているため、水分活性の高い内容物のみに適用範囲が限られている。

## 【0006】

【特許文献1】特開昭62-234544号公報

【特許文献2】特開平2-72851号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従って、本発明の目的は、製造途中における被酸化性金属の酸化反応が抑えられ、強度、加工性、生産性、保存安定性にも優れ、さらに幅広い水分活性の物品にも適用することができる脱酸素シート及びそれを備えた容器を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、電解質を含まず、被酸化性金属、繊維状物、及び水を含む原料組成物を抄紙して積極的に加熱乾燥し、得られた成形シートに電解質を含ませることで、脱酸素シートの製造途中における被酸化性金属の酸化反応を抑制して、強度、加工性、生産性、保存安定性を向上させ得ることを知見した。

【0009】

本発明は、上記知見に基づきなされたものであり、被酸化性金属、保水剤、及び繊維状物を含むとともに、厚みが0.08～1.2mm且つ裂断長が100～4000mである成形シートに、電解質の電解液を含ませた脱酸素シートを提供するものである。

【0010】

また、本発明は、被酸化性金属、保水剤、及び繊維状物を含むとともに、厚みが0.08～1.2mm且つ裂断長が100～4000mである成形シートに、電解質の電解液を含ませた後、乾燥させた脱酸素シートを提供するものである。

【0011】

また、本発明は、前記本発明の脱酸素シートを備えた容器を提供するものである。

【発明の効果】

【0012】

本発明の脱酸素シート及び包装容器は、製造途中における被酸化性金属の酸化反応が抑えられ、強度、加工性、生産性、保存安定性にも優れ、さらに幅広い水分活性の物品にも適用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下本発明を、その好ましい実施形態に基づき図面を参照しながら説明する。

【0014】

まず、第1実施形態の脱酸素シートについて説明する。

第1実施形態の脱酸素シートは、被酸化性金属、保水剤、及び繊維状物を含む成形シートに、電解質の電解液を含ませたものである。第1実施形態の脱酸素シートは、いわゆる自力反応型の脱酸素シートである。

【0015】

前記被酸化性金属には、従来からこの種の脱酸素シートに通常用いられている被酸化性金属を特に制限無く用いることができる。該被酸化性金属の形態は、取り扱い性、成形性等の観点から粉体、繊維状の形態を有するものを用いることが好ましい。

粉体の形態を有する被酸化性金属としては、例えば、鉄粉、アルミニウム粉、亜鉛粉、マンガン粉、マグネシウム粉、カルシウム粉等が挙げられ、これらの中でも取り扱い性、安全性、製造コストの点から鉄粉が好ましく用いられる。該被酸化性金属には、後述の繊維状物への定着性、反応のコントロールが良好なことから粒径（以下、粒径というときには、粉体の形態における最大長さ、又は動的光散乱法、レーザー回折法等により測定される平均粒径をいう。）が0.1～300 $\mu$ mのものを用いることが好ましく、粒径が0.1～150 $\mu$ mものを50重量%以上含有するものを用いることがより好ましい。

また、繊維状の形態を有する被酸化性金属としては、スチール繊維、アルミ繊維、マグネシウム繊維等が挙げられる。これらのなかでも取り扱い性、安全性、製造コストの点か

10

20

30

40

50

らスチール繊維、アルミ繊維等が好ましく用いられる。繊維状の形態を有する被酸化性金属は、成形性や得られるシートの機械的強度、表面の平滑性、脱酸素性能の点から繊維長 0.1～50mm、太さ 1～1000 $\mu$ m のものを用いることが好ましい。

#### 【0016】

前記成形シート中の前記被酸化性金属の配合量は、10～95重量%であることが好ましく、30～80重量%であることがより好ましい。被酸化性金属の配合量が斯かる範囲であると、所望の脱酸素性能が得られる。また、成形シートを構成する後述の繊維状物、接着成分（凝集剤等）の増加を抑えることができ、硬くならず使用感に優れる。また、得られる成形シートを脱酸素シートとしたときに、その表面に被酸化性金属等の酸化皮膜が形成されて通気性が損なわれ、その結果脱酸素シートの内部まで反応が起こりにくくなって脱酸素性能が得られなくなったり、酸化反応により被酸化性金属が膨張・凝結するために硬くなったり、脱酸素効果が短時間となるくなるほか、保水剤による水分供給が不十分であったり、被酸化性金属の脱落が発生する場合がある。また、成形シートを形成する後述の繊維状物、接着成分が減少するため、曲げ強度や引張強度等の機械的強度が低下する場合がある。ここで、成形シート中の被酸化性金属の配合量は、JIS P 8128に準じる灰分試験や熱重量測定器で求めることができる。また、例えば、鉄の場合は外部磁場を印加すると磁化が生じる性質を利用して振動試料型磁化測定試験等により定量することができる。

10

#### 【0017】

前記保水剤には、従来から脱酸素シートに通常用いられている保水剤を特に制限無く用いることができる。該保水剤は、水分保持剤として働く他に、被酸化性金属への酸素保持／供給剤としての機能も有している。該保水剤としては、例えば、活性炭（椰子殻炭、木炭粉、曆青炭、泥炭、亜炭）、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛、ゼオライト、パーライト、バーミキュライト、シリカ、カンクリナイト、フローライト等が挙げられ、これらの中でも保水能、酸素供給能、触媒能を有する点から活性炭が好ましく用いられる。該保水剤には、被酸化性金属との有効な接触状態を形成できる点から粒径が 0.1～500 $\mu$ m の粉体状のものを用いることが好ましく、0.1～200 $\mu$ m のものを 50重量%以上含有するものを用いることがより好ましい。保水剤には、上述のような粉体状以外の形態のものを用いることもでき、例えば、活性炭繊維等の繊維状の形態のものを用いることもできる。

20

30

#### 【0018】

前記成形シート中の前記保水剤の配合量は、0.5～60重量%であることが好ましく、1～50重量%であることがより好ましい。保水剤の配合量が斯かる範囲であると、所望の脱酸素効果を得るための被酸化性金属の酸化反応に必要な水分を成形シート中に蓄積できる。また、シートの通気性が損なわれず、酸素供給が良好で脱酸素効率に優れる。また、保水剤の脱落の発生も抑えられる。また、成形シートを構成する後述の繊維状物や接着成分が少なくならず、曲げ強度や引張強度等の機械的強度も保たれる。

#### 【0019】

前記繊維状物としては、例えば、天然繊維状物としては植物繊維（コットン、カボック、木材パルプ、非木材パルプ、落花生たんぱく繊維、とうもろこしたんぱく繊維、大豆たんぱく繊維、マンナン繊維、ゴム繊維、麻、マニラ麻、サイザル麻、ニュージーランド麻、羅布麻、椰子、いぐさ、麦わら等）、動物繊維（羊毛、やぎ毛、モヘア、カシミア、アルカパ、アンゴラ、キャメル、ビキューナ、シルク、羽毛、ダウン、フェザー、アルギン繊維、キチン繊維、ガゼイン繊維等）、鉱物繊維（石綿等）が挙げられ、合成繊維状物としては、例えば、半合成繊維（アセテート、トリアセテート、酸化アセテート、プロミックス、塩化ゴム、塩酸ゴム等）、金属繊維、炭素繊維、ガラス繊維等が挙げられる。また、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリエステル、ポリ塩化ビニリデン、デンブレン、ポリビニルアルコール若しくはポリ酢酸ビニル又はこれらの共重合体若しくは変性体等の単繊維、又はこれらの樹脂成分を鞘部に有する芯鞘構造の複合繊維を用いることができる。そしてこれらの中で

40

50

も、繊維どうしの接着強度が高く、繊維どうしの融着による三次元の網目構造を作りやすく、パルプ繊維の発火点よりも融点が高い点からポリオレフィン、変性ポリエステルが好ましく用いられる。また、枝分かれを有するポリオレフィン等の合成繊維も被酸化性金属や保水剤との定着性が良好なことから好ましく用いられる。これらの繊維は、単独で又は二以上を組み合わせて用いることができる。また、これらの繊維は、その回収再利用品を用いることもできる。そして、これらの中でも、前記被酸化性金属、前記保水剤の定着性、得られる成形シートの柔軟性、空隙の存在からくる酸素透過性、製造コスト等の点から、木材パルプ、コットンが好ましく用いられる。

#### 【0020】

前記繊維状物は、そのCSF (Canadian Standard Freeness) が、600ml以下であることが好ましく、450ml以下であることがより好ましい。CSFが600ml以下であると、繊維状物と被酸化性金属や保水剤等の成分との定着性が良好であり、所定の配合量を保持できて得られる脱酸素シートが脱酸素性能に優れるものとなる。また、均一な厚みのシートが得られる等、成形性も良好となる。また、繊維状物と該成分との定着が良好であると、該成分の脱落、該成分と該繊維状物との絡み合い、水素結合に由来する結合強度が得られる。このため、曲げ強度や引張強度等の機械的強度が保たれ、加工性も良好となる。

前記繊維状物のCSFは、低い程好ましいが、通常のパルプ繊維のみの抄紙では、繊維状物以外の成分比率が低い場合、CSFが100ml未満であると濾水性が非常に悪く、脱水が困難となって均一な厚みの成形シートが得られなかったり、乾燥時にプリスター破れが生じたりする等の成形不良となったりする。本発明においては、繊維状物以外の成分比率が高いことから、濾水性も良好で均一な厚みの成形シートを得ることができる。また、CSFが低い程、フィブリルが多くなるため、繊維状物と該繊維状物以外の成分との定着性が良好となり、高いシート強度を得ることができる。

繊維状物のCSFの調整は、叩解処理などによって行うことができる。CSFの低い繊維と高い繊維とを混ぜ合わせ、CSFの調整を行っても良い。

#### 【0021】

前記繊維状物は、その表面電荷がマイナス（負）であることが好ましい。表面電荷がマイナスに強く帯電するに従い、繊維状物への被酸化性金属や保水剤等の粉体成分の定着性が良好であり、粉体の保持性が高くなり、得られる抄造成形体の発熱特性や脱酸素性能がより高められる。また、湿式抄紙工程における排水に被酸化性金属や保水剤等の粉体成分が多量に混じることが抑えられ、生産性や環境保全に悪影響を及ぼすことがない。特に、得られる抄造成形体の歩留まりを一層高める点からは、前記繊維状物は、その電荷量が $-2.5 \times 10^{-6} \text{ eq/g}$ 以下であることが好ましく、電荷量が $-4.0 \times 10^{-6} \text{ eq/g}$ 以下がより好ましい。ここで、繊維状物の電荷量は、コロイド滴定により測定される。また、荷電粒子界面と溶液間のずり面における見掛けの電位であるゼータ電位においても同様であり、これは流動電位法や電気泳動法等により測定される。

#### 【0022】

該繊維状物には、平均繊維長が0.1～50mmのものをを用いることが好ましく、0.2～20mmのものをを用いることがより好ましい。平均繊維長が斯かる範囲であると、得られる成形シートの十分な曲げ強度や引張強度等の機械的強度が得られる。また、紙層が密に形成され過ぎず、成形シートの通気性が損なわれないため、酸素供給が良好となって脱酸素性に優れる。また、成形シート中に該繊維状物が均一に分散し、一様な機械的強度が得られる。また、均一な肉厚の成形シートが得られ、繊維間隔が広くなりすぎず、繊維による前記被酸化性金属や保水剤等の成分の保持能力が得られるため、該成分の脱落が抑えられる。

#### 【0023】

前記成形シート中の前記繊維状物の配合量は、2～50重量%であることが好ましく、5～40重量%であることがより好ましい。該配合量が斯かる範囲内であると、被酸化性金属、保水剤の脱落防止効果が得られる。また、成形シートも柔軟なものとなる。また、

得られる成形シート中の前記被酸化性金属や保水剤等の成分の比率が低くならず、所望の脱酸素性能が得られる。

#### 【0024】

ここで、各成分の組成比は、例えば熱重量測定装置により繊維状物の含有量と被酸化性物質の含有量を求め、これらを総量から差し引いて保水剤の含有量を求めることによって得ることができる。

#### 【0025】

前記成形シートは、前記繊維状物以外の成分を50重量%以上含んでいることが好ましく、70重量%以上含んでいることがより好ましく、80重量%以上含んでいることがさらに好ましい。繊維状物以外の成分が50重量%以上であると、脱酸素性能が良好となる。繊維状物以外の成分は多い程好ましいが、成形シートの加工性を維持するのに必要な強度を得る点から、その上限は、98重量%程度とすることが好ましい。

#### 【0026】

前記成形シートには、後述するように凝集剤が添加されていてもよい。

また、前記成形シートには、必要に応じ、サイズ剤、着色剤、紙力増強剤、歩留向上剤、填料、増粘剤、pHコントロール剤、嵩高剤等の抄紙の際に通常用いられる添加物を特に制限無く添加することができる。該添加物の添加量は、添加する添加物に応じて適宜設定することができる。

#### 【0027】

前記成形シートは、その1枚の厚みが0.08～1.2mmであり、0.1～0.6mmであることがより好ましい。厚みが0.08mm以上であると脱酸素性能、機械的強度、前記被酸化性金属や保水剤等の成分の定着性も良好であり、安定した均一の肉厚、組成分布が得ることができる。また、ピンホールの発生等によるシートの破壊等が発生し難く、生産性及び加工性に支障を来すことがない。該厚みが1.2mm以内であると、シートの折曲強度の低下も抑えられる。また、脆性破壊を起こし難く、柔らかいシートが得られる。また、生産性においても、紙層形成時間や乾燥時間を短くできて、操業性に優れる。また、脱酸素性能も良好である。また、割れや折れも起こり難いため、加工性に優れる。

#### 【0028】

前記成形シートは、その1枚の坪量が10～1000g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、50～600g/m<sup>2</sup>であることがより好ましい。該坪量が10g/m<sup>2</sup>以上であると被酸化性金属等の中でも比重の大きなものを使用する場合等において、特に安定したシートを形成することができる。該坪量が1000g/m<sup>2</sup>以内であると軽くて使用感も良好である。また、生産性や操業性等も良好となる。

#### 【0029】

前記成形シートは、その1枚の裂断長が100～4000mであり、200～3000mであることが好ましい。該裂断長が100m以上であると、操業時にシートの破断や切断が生じることがなく安定的にシートを形成できる。また、加工時にも同様の理由によって製品加工が良好に行える。また、使用時においても、適度に腰があって使用感に優れる。該裂断長が4000m以内であると、成形シートを形成する繊維状物、接着成分が多くなりすぎず、柔軟で脱酸素性能に優れるものとなる。ここで、裂断長は、成形シートから長さ150mm×幅15mmの試験片を切り出した後、JIS P8113に準じ、該試験片をチャック間隔100mmで引っ張り試験機に装着し、引っ張り速度20mm/minで引っ張り試験を行い、下記計算式により算出される値である。

裂断長[m] = (1/9.8) × (引張強さ[N/m]) × 10<sup>6</sup> / (試験片坪量[g/m<sup>2</sup>])

#### 【0030】

前記成形シートは、脱酸素反応を良好に進行させる点や該能力の向上、また、電解液を添加する際により均一に電解液を含ませることができる点、電解液を乾燥させる際の水の蒸発のし易さ等を考慮すると、坪量100g/m<sup>2</sup>当たりの透気度が0.1～30秒/(6.4cm<sup>2</sup>・300ml)であることが好ましく、0.1～20秒/(6.4cm<sup>2</sup>・300ml)であることがより好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0031】

第1実施形態の脱酸素シートは、前記成形シートに、電解質の電解液が含浸されたものである。

前記電解質には、従来からこの種の脱酸素シートに通常用いられている電解質を特に制限なく用いることができる。該電解質としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属若しくは重金属の硫酸塩、炭酸塩、塩化物又は水酸化物等が挙げられる。そしてこれらの中でも、導電性、化学的安定性、生産コストに優れる点から塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化鉄（第1、第2）等の各種塩化物が好ましく用いられる。これらの電解質は、単独で又は二以上を組み合わせ用いることもできる。

10

## 【0032】

前記脱酸素シート中の前記電解質の配合量は、脱酸素反応を良好に進行させることを考慮すると、0.1～10重量%、特に0.5～5重量%とすることが好ましい。

## 【0033】

第1実施形態の脱酸素シートは、含水率（重量含水率、以下同じ。）が15～45%であることが好ましく、20～40%であることがより好ましい。含水率が斯かる範囲であると、酸化反応を持続するために必要な水分を十分確保でき、酸化反応が十分に進行する。また、該脱酸素シートに均一に水分を供給することができるため、均一な脱酸素性能を得ることができる。また、脱酸素シートの通気性が損なわれないため、脱酸素性能に優れ、十分な保形性や機械的強度が得られる。

20

## 【0034】

次に、第1実施形態の脱酸素シートの製造方法について説明する。

先ず、前記被酸化性金属、前記保水剤、前記繊維状物、及び水を含む原料組成物（スラリー）を調製する。

## 【0035】

前記原料組成物には、前記凝集剤を添加することが好ましい。

該凝集剤としては、硫酸バンド、ポリ塩化アルミニウム、塩化第二鉄、ポリ硫酸第二鉄、硫酸第一鉄等の金属塩からなる無機凝集剤；ポリアクリルアミド系、ポリアクリル酸ナトリウム系、ポリアクリルアミドのマンニッヒ変性物、ポリ（メタ）アクリル酸アミノアルキルエステル系、カルボキシメチルセルロースナトリウム系、キトサン系、デンプン系、ポリアミドエピクロヒドリン系等の高分子凝集剤；ジメチルジアリルアンモニウムクロライド系若しくはエチレンイミン系のアルキレンジクロライドとポリアルキレンポリアミンの縮合物、ジシアンジアミド・ホルマリン縮合物等の有機凝集剤；モンモリロナイト、ベントナイト等の粘土鉱物；コロイダルシリカ等の二酸化珪素若しくはその水和物；タルク等の含水ケイ酸マグネシウム等が挙げられる。そして、これら凝集剤の中でもシートの表面性、地合い形成、成形性の向上、前記被酸化性金属や保水剤等の成分の定着率、紙力向上の点からアニオン性のコロイダルシリカやベントナイト等とカチオン性のデンプンやポリアクリルアミド等の併用やアニオン性のカルボキシメチルセルロースナトリウム塩とカチオン性のポリアミドエピクロヒドリン系のカチオン性とアニオン性の薬剤の併用が特に好ましい。上述の組み合わせ以外でも、これらの凝集剤は単独で又は二以上を併用することもできる。

30

40

## 【0036】

前記凝集剤の添加量は、原料組成物の固形分に対して、0.01～5重量%であることが好ましく、0.05～1重量%であることがより好ましい。該添加量が斯かる範囲であると、凝集効果が得られ、抄紙時の前記被酸化性金属や保水剤等の成分の脱落が抑えられる。また、原料組成物が均一になり、肉厚及び組成の均一な成形シートを得ることができる。また、乾燥時に乾燥ロールへの貼りつき、破れ、焼け、焦げを発生させることもなく、生産性に悪影響を及ぼすこともない。また、原料組成物の電位バランスが保たれ、抄紙時の白水への該成分の脱落量が抑えられる。また、成形シートの酸化反応が進行し、脱酸素特性や強度等の保存安定性が低下する。

50

## 【0037】

原料組成物の濃度は、0.05～10重量%が好ましく、0.1～2重量%がより好ましい。斯かる濃度であると、大量の水を必要とせず、成形シートの成形に時間を要しない。また、原料組成物が均一に分散されるため、得られるシートの表面性が良好であり、均一な厚みのシートが得られる。

## 【0038】

次に、前記原料組成物を抄紙して前記成形シートを成形する。

前記成形シートの抄紙方法には、例えば、連続抄紙式である円網抄紙機、長網抄紙機、短網抄紙機、ツインワイヤー抄紙機などを用いた抄紙方法、バッチ方式の抄紙方法である手漉法等が挙げられる。更に、前記原料組成物と、該原料組成物と異なる組成の組成物とを用いた多層抄き合わせによって成形シートを成形することもできる。また、前記原料組成物を抄紙して得られた成形シートどうしを多層に貼り合わせたり、該成形シートに該原料組成物と異なる組成を有する組成物から得られたシート状物を貼り合わせるることによって、多層の成形シートを成形することもできる。

10

## 【0039】

前記成形シートは、抄紙後における形態を保つ（保形性）点や、機械的強度を維持する点から、含水率（重量含水率、以下同じ。）が70%以下となるまで脱水させることが好ましく、60%以下となるまで脱水させることがより好ましい。抄紙後の成形シートの脱水方法は、例えば、吸引による脱水のほか、加圧空気を吹き付けて脱水する方法、加圧ロールや加圧板で加圧して脱水する方法等が挙げられる。

20

## 【0040】

本実施形態においては、前記被酸化性金属（通常雰囲気下において加熱反応性を有する）を含有する成形シートを、積極的に乾燥させて水分を分離することにより、製造工程中における被酸化性金属の酸化抑制、長期の保存安定性に優れた成形シートを得ることが可能となる。さらに、乾燥後の前記繊維状物への被酸化性金属の担持力を高めてその脱落を抑える点に加え、熱溶融成分、熱架橋成分の添加による機械的強度の向上が期待できる点から、前記成形シートの抄紙後で前記電解質の電解液を含有させる前に該成形シートを乾燥させることが好ましい。

## 【0041】

前記成形シートは加熱乾燥によって乾燥することが好ましい。この場合、加熱乾燥温度は、60～300℃であることが好ましく、80～250℃であることがより好ましい。該乾燥温度が斯かる温度範囲であると、乾燥時間が長くなり過ぎず、水分の乾燥とともに、被酸化性金属の酸化反応が促進されることもない。このため、脱酸素シートの脱酸素性能の低下を引き起こすこともない。また、成形シートの表裏層のみ被酸化性金属の酸化反応が促進されることもなく、うす茶色への変色が抑えられる。また、保水剤等の性能劣化を招くことがなく、脱酸素シートの脱酸素効果の低下を抑えることができる。また、成形シート内部で急激に水分が気化して成形シートの構造が破壊されたりすることもない。

30

## 【0042】

乾燥後における成形シートの含水率は、20%以下であることが好ましく、10%以下であることがより好ましい。含水率が20%を超えると長期保存安定性に優れ、例えば巻きロール状態で一時保存しておく場合等該ロールの厚み方向で水分の移動が起こり難く、脱酸素性能や機械的強度の変化を抑えることができる。

40

## 【0043】

前記成形シートの乾燥方法は、成形シートの厚さ、乾燥前の成形シートの処理方法、乾燥前の含水率、乾燥後の含水率等に応じて適宜選択することができる。該乾燥方法としては、例えば、加熱構造物（発熱体）との接触、加熱空気や蒸気（過熱蒸気）の吹き付け、真空乾燥、電磁波加熱、通電加熱等の乾燥方法が挙げられる。また、前述の脱水方法と組み合わせて同時に実施することもできる。

## 【0044】

本実施形態においては、前記成形シートの成形（脱水、乾燥）は、不活性ガス雰囲気下

50



で行うことが好ましいが、上述のように成形シートに酸化助剤となる電解質を含有していないので、必要に応じて通常の空気雰囲気下で成形を行うこともできる。このため、製造設備を簡略化することができる。また、必要に応じて、クレープ処理、スリット加工、トリミングを施したり、加工処理により形態を変更する等の加工を施すこともできる。得られた成形シートは、薄くて破れにくいので、必要に応じ、ロール状に巻き取ることができる。また、成形シートを、単独若しくは重ねて又は紙、布（織布又は不織布）、フィルム等の他のシートと重ねて、加圧したり、さらには加圧しエンボス加工やニードルパンチ加工を行うことにより、複数のシートを積層一体化させたり、凹凸状の賦型や孔あけを行うこともできる。また、前記原料組成物に熱可塑性樹脂成分や熱水溶解成分を含有させることにより、ヒートシール加工を施して貼り合わせ等を行い易くすることもできる。

10

#### 【0045】

次に、前記成形シートに前記電解質を含有させる。この電解質を含有させる工程は、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましいが、電解質をその電解液の含浸により添加する場合には、添加直後の酸化反応がゆるやかなため、通常の空気雰囲気下で該電解質を含有させることもできる。

#### 【0046】

前記成形シートへ前記電解質を含有させる方法は、抄紙後における当該成形シートの処理方法、含水率、形態等に応じて適宜設定することができる。該電解質を含有させる方法としては、例えば、前記成形シートに、前記電解質の所定濃度の電解液を含浸させる方法、前記電解質の所定粒径のものを固体のまま添加して成形シートに含有させる方法等が挙げられ、これらの中でも、成形シートに電解質を均一に含有させることができる点、含水率の調整が同時に行える点から、所定濃度の電解液を含浸させる方法が好ましい。

20

#### 【0047】

上述のように前記電解質をその電解液で前記成形シートに含浸させる場合、その含浸方法は、成形シートの厚み等の形態、含水率に応じて適宜選択することができる。該含浸方法には、該電解液を該成形シートにスプレー塗工する方法、該電解液をシリンジ等で該成形シートの一部に注入し、前記繊維状物の毛管現象を利用して該成形シート全体に浸透させる方法、刷毛等で塗工する方法、該電解液に浸漬する方法、グラビアコート法、リバースコート法、ドクターブレード法等が挙げられ、これらの中でも、電解質を均一に分布でき、簡便で、設備コストも比較的少なく済む点からスプレー塗工する方法が好ましい。また、複雑な形状、層構成の商品においては生産性が向上する点や、最終仕上げを別工程とできることにより生産のフレキシブル性が向上する点、設備が簡便となる点からは、所定濃度の電解液をシリンジ等で注入する方法が好ましい。この電解液を注入する方法は、該成形シートを例えば酸素透過性の収容体等に収容した後にすることもできる。

30

#### 【0048】

上述のように成形シートに電解質を含有させた後、必要に応じて含水率を調整し、安定化させて脱酸素シートとすることができる。そして必要に応じ、トリミング、二枚以上積層化等の処理を施し、所定の大きさに加工することができる。

#### 【0049】

次に、第2実施形態の脱酸素シートについて説明する。第2実施形態の脱酸素シートは、いわゆる水分依存型脱酸素シートであり、前述の第1実施形態の脱酸素シートにおける前記成形シートに、前記電解質の電解液を含ませた後、乾燥させたものである。以下の説明ではその特徴部分について説明する。従って、特に説明のない部分については、前記第1実施形態の脱酸素シートにおける説明が適宜適用される。

40

#### 【0050】

第2実施形態の脱酸素シート中の前記電解質の配合量は、脱酸素反応を良好に進行させることを考慮すると、0.1～10重量%、特に0.5～5重量%とすることが好ましい。

#### 【0051】

また、第2実施形態の脱酸素シートは、含水率が10%以下であることが好ましく、5

50

%以下であることがより好ましい。含水率が斯かる範囲であると、酸化反応を持続するために必要な水分を外部から十分確保できて酸化反応が十分に進行する。また、脱酸素シートの通気性が損なわれないため、脱酸素性能に優れ、十分な保形性や機械的強度が得られる。

#### 【0052】

第2実施形態の脱酸素シートは、前述のように第1実施形態の脱酸素シートと同様にして前記成形シートを作製し、さらに該成形シートに前記電解質の電解液を含有させる。そして、その後これを乾燥させる。この乾燥方法は、前記成形シートの乾燥方法と同様の方法で実施することができる。乾燥は窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましいが、電解質をその電解液の含浸により添加する場合には、添加直後の酸化反応がゆるやかなため、通常の空気雰囲気下で乾燥させることもできる。得られた脱酸素シートは、必要に応じ、トリミング、二枚以上積層化等の処理を施し、所定の大きさに加工することができる。

10

#### 【0053】

上述のようにして得られた各実施形態の脱酸素シートは、その表面を、酸素透過性を有する被覆層で被覆することが好ましい。該被覆層は、その全面に酸素透過性を有していてもよく、部分的に酸素透過性を有していてもよい。該被覆層には酸素透過性を有するものであればその材質に特に制限はない。該被覆層は、例えば、紙、不織布、多微孔質膜、微細な孔を設けた樹脂フィルム等を脱酸素シートの表面に積層して設けることができる。また、合成樹脂塗料やエマルジョン塗料等を脱酸素シートに含浸あるいは塗布させて設けることもできる。

20

#### 【0054】

また、該被覆層の酸素透過性により、脱酸素特性を任意に制御することもできる。酸素透過性の一つの指標としては、透湿度等が用いられ、例えば、透湿度の高い被覆層を選定することで、短時間で高い脱酸素特性を有する脱酸素シートを得ることができ、透湿度の低い被覆層を選定することで、長時間に亘って脱酸素特性の緩やかな脱酸素シートを得ることができる。

#### 【0055】

得られた脱酸素シートは、使用するまでに酸素と接触するのを避けるため、非酸素透過、非水分透過性の包装袋等に収容されて提供される。

30

#### 【0056】

以上説明したように、前記各実施形態の脱酸素シートは、薄くて破れにくく、柔軟性を備えているので、加工性、生産性にも優れている。また、保持できる水分量を幅広く設定できるため、幅広い水分活性の物品にも適用することができる。また、被酸化性金属の含有率を上げたり、電解液の量や濃度を調整することによって、酸素吸収速度を速くすることができるため、フライドポテトやフライドチキンなどの含油性食品を含む含油性の物品の油の酸化劣化による当該物品の品質低下を防ぐことができる。

#### 【0057】

また、上述のように、前記原料組成物中に酸化助剤となる電解質が含まれていないので、懸濁液中でのイオン濃度が低くなることによって、当該原料組成物中における被酸化性金属の分散性が良好となる。そして、原料組成物の調製中において被酸化性金属と繊維状物とを実質的に接触させることにより、繊維状物の表面に被酸化性金属が均一に定着され、得られる脱酸素シートの脱酸素特性が向上する。

40

例えば、酸化助剤となる電解質が配合された懸濁液中では、該系内の塩濃度が高くなることにより、前記被酸化性金属や前記保水剤等の成分並びに繊維状物の界面の電気二重層が圧縮されるため、該成分と繊維状物との接触が著しく阻害され、繊維状物の表面に該成分が定着することが困難となり、肉厚が薄く且つ該成分が多く充填されたシートを成形することが困難となる。また、上記のような塩濃度が高い系では、凝集剤による定着も同様の理由により非常に困難となり、得られる脱酸素シートの脱酸素特性は著しく劣るものとなる。また、水中の酸素と反応して酸化を引き起こし、脱酸素性能の低下を引き起こす場

50

合がある。さらに、該成形シートは、空気中の酸素と反応し易く、長期保存安定性に劣ったり、抄紙機等の成形機、加工機が錆び易くなる場合がある。

【0058】

さらに、電解質を含まない成形シートを予め乾燥成形するために、成形シート強度を保つことができ、2次加工が容易になる他、裁断用の刃物の錆の発生や摩耗を抑制することができる。また、電解質の含浸においては、脱酸素シートに含有させる電解質量及び脱酸素シートの含水率を容易に制御することができるほか、ある任意の形状にパターン含浸を行うことにより、同一面上において反応する部分としない部分とに分けることができたり、製造工程中における被酸化性金属の酸化を極力抑えることができ、良好な脱酸素特性を有する脱酸素成形体を得ることができる。

10

【0059】

本発明の容器は、前記本発明の脱酸素シートを備えたものであり、その備える脱酸素シートが、前記第1実施形態の脱酸素シートのような自力反応型の場合には、その反応によって当該容器内の脱酸素を行い、前記第2実施形態の脱酸素シートのような水分依存型の場合には、当該容器内の水分によって脱酸素を行うことができる。本発明の容器は、前記本発明の脱酸素シートを備えたものとして、所定形状の脱酸素シートを収容した容器とすることができる。

【0060】

本発明は、前記実施形態に制限されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において適宜変更することができる。

20

【0061】

本発明の脱酸素シートは、酸素透過性の被覆層側を内面とする袋、トレイ、カートン容器等の各種容器にも適用することができる。また、本発明の脱酸素シートをプレス成形して所望の立体形状を賦形して脱酸素機能を備えた容器とすることもできる。さらに、筒状やボトル状等の中空形状やカートン、トレイ形状等の容器形状といったシート状以外の形態に抄造成形することもできる。

【0062】

また、本発明の脱酸素シートは、食品の鮮度維持、金属の防錆、寝具、衣類、美術品等の防かび、防虫等の用途に適用することができる。

【実施例】

30

【0063】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

【0064】

表1に示す配合組成の成形シートが得られるように、下記実施例1～3及び比較例1、2のように成形シートを作製した。また、比較例3、4には下記の市販品を用いた。そして、得られた成形シートの厚み、坪量、裂断長を調べるとともに、該成形シートから下記のように脱酸素シートを作製し、脱酸素特性を調べた。それらの結果を表2及び図1に示す。

【0065】

【表 1】

	組成 (重量%)				
	鉄	活性炭	パルプ	NaCl	水
実施例1	46.9	6.2	9.4	1.9	35.6
実施例2	71.3	9.6	14.3	2.8	2
実施例3	16.3	2.5	43.8	1.9	35.6
比較例1	40.6	7.5	14.4	1.9	35.6
比較例2	31.3	4.2	6.3	0.05	58.3
比較例3	エーシレス SA タイプ				
比較例4	エーシレス FX-LD40				

10

20

## 【0066】

## 〔実施例1〕

## ＜原料組成物配合＞

繊維状物：パルプ繊維（NBKP、製造者：フレッチャー チャレンジ カナダ、商品名「Mackenzie」、CSF150ml、）15重量%

被酸化性金属：鉄粉（同和鉄粉鉱業（株）製、商品名「RKH」）75重量%

保水剤：活性炭（日本エンバイロケミカル（株）製、商品名「カルボラフィン」）10重量%

凝集剤：上記原料組成物100重量部に対し、下記カチオン性凝集剤0.5重量部及び下記アニオン性凝集剤0.18重量部

30

カチオン性凝集剤：ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂（星光PMC（株）製、商品名「WS4020」）

アニオン性凝集剤：カルボキシメチルセルロースナトリウム（第一工業製薬（株）製、商品名HE1500F、エーテル化度1.45、粘度2500～3500mPa・s）

水：工業用水、固形分濃度3重量%となるまで添加

## 【0067】

## ＜抄造条件＞

上記配合の原料組成物を用い、0.5重量%になるまで希釈し、JIS P8209に準じて幅250×250mmの角形シートマシン（熊谷理機工業（株）製）を用いて、抄紙して湿潤状態のシート状の抄造シートを作製した。

40

## 【0068】

## ＜乾燥条件＞

KRK回転型乾燥機（熊谷理機工業（株）製）を用いて、含水率が1重量%以下となるように乾燥を行って抄造シート（成形シート）を得た。

## 【0069】

## ＜電解液添加条件＞

乾燥した抄造シートに下記電解液を塗布することによって該電解液を抄造シート100重量部に対して60重量部添加して所望の脱酸素シートを得た。得られた脱酸素シートの含水率は35.6重量%、NaCl濃度は1.9重量%であった。

## 【0070】

50

<電解液>

電解質：精製塩（NaCl）

水：工業用水

電解液濃度：5重量%

【0071】

〔実施例2〕

実施例1で得られた脱酸素シートを110℃の窒素雰囲気下で乾燥し、下記含水率とした以外は、実施例1と同様にして作製した。得られた脱酸素シートの含水率は2.0重量%、NaCl濃度は2.8重量%であった。

【0072】

〔実施例3〕

配合比率を鉄粉30重量%、活性炭4重量%、パルプ繊維66重量%とした以外は、実施例1と同様にして作製した。得られた脱酸素シートの含水率は35.6重量%、NaCl濃度は1.9重量%であった。

【0073】

〔比較例1〕

実施例1のパルプ繊維をCSF700mlとした以外は、実施例1と同様にして作製した。得られた脱酸素シートの含水率は35.6重量%、NaCl濃度は1.9重量%であった。

【0074】

〔比較例2〕

NaCl濃度0.08重量%の電解液を抄造シート100重量部に対して140重量部添加した以外は、実施例1と同様にして作製した。得られた脱酸素シートの含水率は58.3重量%、NaCl濃度は0.05重量%であった。

【0075】

〔比較例3〕

三菱ガス化学（株）製、商品名エージレスSA（自力反応型、速攻タイプ）を用いた。

【0076】

〔比較例4〕

三菱ガス化学（株）製、商品名エージレスFX-LD40（水分依存型、シートタイプ）を用いた。

【0077】

<成形シートの形態>

得られた成形シートは、表2に示すように、その1枚の厚みが0.2～0.4mm、坪量120～240g/m<sup>2</sup>であった。なお、厚みは、JIS P8118に準じ、成形シートの5点以上を測定し、その平均値を厚みとして算出し、坪量は、少なくとも100cm<sup>2</sup>以上の面積の成形シートの重量を測定し、その面積で除すことにより算出した。

【0078】

〔裂断長の測定〕

裂断長は、前述の算出方法に基づいて算出した。

【0079】

〔脱酸素シートの脱酸素性能の測定〕

実施例1、3、比較例1～3においては、得られた脱酸素シートを、酸素透過性を有する被覆層で被覆しない状態で空気容積5.5リットルのデシケータ中に設置し、該デシケータ中の酸素濃度を測定して脱酸素性能を調べた。また、実施例2および比較例4においては、得られた脱酸素シートを、酸素透過性を有する被覆層で被覆しない状態で前記デシケータ中に水100gとともに設置し、該デシケータ中の酸素濃度を測定して調べた。市販品の脱酸素剤においても、被覆層から中身だけを取り出した状態で測定して脱酸素性能を調べた。実施例1、2及び比較例3、4の結果を図1に示す。

【0080】

10

20

30

40

50

【表 2】

	成形体重量 (g)	成形体厚み (mm)	裂断長 (m)	6時間後 酸素濃度(%)	18時間後 酸素濃度 (%)	24時間後 酸素濃度 (%)
実施例1	10	0.34	506	2.6	0	—
実施例2	6	0.34	506	8.7	—	2.6
実施例3	10	0.46	3693	14.6	—	14.6
比較例1	10	0.26	42	脆いため測定不可		
比較例2	10	0.34	506	19.1	—	17.1
比較例3	10	—	—	13.3	9.8	—
比較例4	6	1.2	—	19.9	—	14.8

10

## 【0081】

表 2 及び図 1 に示したように、実施例で得られた成形シートは、薄くて破れにくいものであり、該成形シートを用いた脱酸素シートは何れも高い脱酸素性能を示した。これにより、本発明の脱酸素シートが、幅広い水分活性の物品に適用できるとともに、より少ない量でより素早く脱酸素を行えることが確認できた。

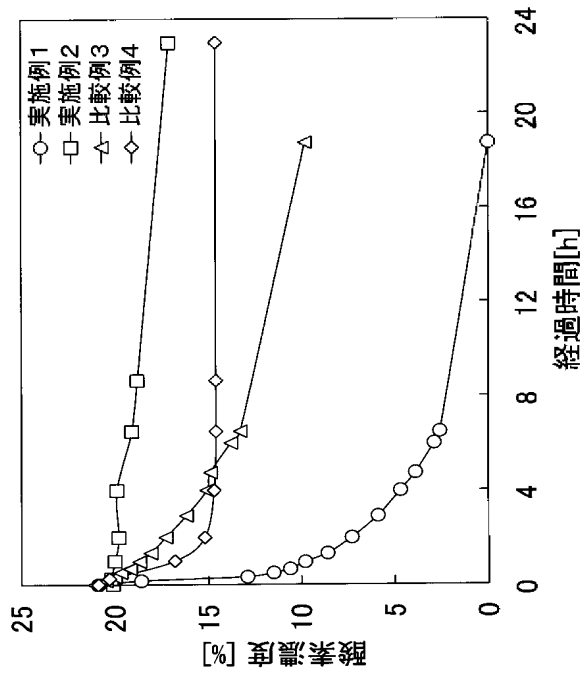
20

## 【図面の簡単な説明】

## 【0082】

【図 1】本発明の実施例 1、2 及び比較例 3、4 の脱酸素シートの脱酸素性能を示す図である。

【図 1】



---

フロントページの続き

F ターム(参考) 3E067 AA11 AB01 AB49 AB71 BA01A BA11A EE25 EE28 FA01 FC01  
GD01  
4B021 MC04 MK08  
4G066 AA02B AA05D AA14D AA35D AB29D AE20D BA03 BA05 BA16 BA38  
CA37 DA03 EA07 FA03 FA14 FA21 FA25 FA37 FA38



**DERWENT-ACC-NO:** 2005-801658

**DERWENT-WEEK:** 200582

*COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD*

**TITLE:** Deoxidization sheet for container, is  
molded sheet containing electrolyte liquid  
containing oxidizable metal, water-  
retention agent and fibrous material, and  
has preset thickness and breaking length

**INVENTOR:** ISHIKAWA M; KUMAMOTO Y

**PATENT-ASSIGNEE:** KAO CORP[KAOS]

**PRIORITY-DATA:** 2004JP-139201 (May 7, 2004)

**PATENT-FAMILY:**

<b>PUB-NO</b>	<b>PUB-DATE</b>	<b>LANGUAGE</b>
JP 2005319391 A	November 17, 2005	JA

**APPLICATION-DATA:**

<b>PUB-NO</b>	<b>APPL-DESCRIPTOR</b>	<b>APPL-NO</b>	<b>APPL-DATE</b>
JP2005319391A	N/A	2004JP-139201	May 7, 2004

**INT-CL-CURRENT:**

**TYPE****IPC DATE**

CIPP

B65D81/26 20060101

CIPS

A23L3/3436 20060101

CIPS

B01J20/02 20060101

**ABSTRACTED-PUB-NO:** JP 2005319391 A

**BASIC-ABSTRACT:**

NOVELTY - The deoxidization sheet is molded sheet containing electrolyte liquid containing oxidizable metal, water-retention agent and fibrous metal, and has thickness of 0.08-1.2 mm and breaking length of 100-4000 m.

DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is included for container.

USE - For container (claimed) such as trays, bags, carton container and bottles for packaging and maintaining freshness of foodstuffs such as French fries and fried chicken, rust proofing of metal, beddings and clothing.

ADVANTAGE - The deoxidization sheet has excellent strength, workability, productivity, storage stability, chemical stability, flexibility, water activity and deoxidizing property. Oxidization of oxidizable metal during manufacture of the deoxidization sheet is prevented.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the deoxidizing property of the deoxidization sheet. (Drawing includes non-English language text).

**CHOSEN-DRAWING:** Dwg.1/1

**TITLE-TERMS:** DEOXIDISE SHEET CONTAINER  
MOULD CONTAIN ELECTROLYTIC  
LIQUID OXIDATION METAL  
WATER RETAIN AGENT FIBRE  
MATERIAL PRESET THICK BREAK  
LENGTH

**DERWENT-CLASS:** D13 Q34

**CPI-CODES:** D03-K08;

**SECONDARY-ACC-NO:**

**CPI Secondary Accession Numbers:** 2005-247315

**Non-CPI Secondary Accession Numbers:** 2005-663839